

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-178593

(P2000-178593A)

(43)公開日 平成12年6月27日(2000.6.27)

(51)Int.Cl.⁷
C 11 D 3/386
3/12
17/06

識別記号

F I
C 11 D 3/386
3/12
17/06

テーマコード*(参考)
4 H 0 0 3

審査請求 有 請求項の数7 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平11-160141
(22)出願日 平成11年6月7日(1999.6.7)
(31)優先権主張番号 特願平10-287667
(32)優先日 平成10年10月9日(1998.10.9)
(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000000918
花王株式会社
東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(72)発明者 今泉 義信
和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所
内
(72)発明者 大堀 浩一
和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所
内
(74)代理人 100095832
弁理士 細田 芳徳

最終頁に統く

(54)【発明の名称】 酵素粒子

(57)【要約】

【課題】酵素が速やかに溶出し、溶け残りが無く、粉塵の発生が抑制され、他の成分と共に洗浄剤に配合された場合において、洗浄剤組成物中で粒子間に発生する分級現象が起こりにくい性質を有する酵素粒子、並びにこの酵素粒子の製法を提供すること。

【解決手段】(A)水不溶性物質及び／又は水難溶性物質、(B)水溶性バインダー、及び(C)酵素を含有してなる酵素粒子であって、前記(A)成分の含有量が45重量%以上、平均粒子径が150～500μm、嵩密度が500～1000g/Lであり、かつ内部よりも表面近傍に前記(B)成分が多く存在する構造を有する酵素粒子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 水不溶性物質及び／又は水難溶性物質、(B) 水溶性バインダー、及び(C) 酵素を含有してなる酵素粒子であって、前記(A)成分の含有量が45重量%以上、平均粒子径が150～500μm、嵩密度が500～1000g/Lであり、かつ内部よりも表面近傍に前記(B)成分が多く存在する構造を有する酵素粒子。

【請求項2】 (B)成分の含有量が5～40重量%である請求項1記載の酵素粒子。

【請求項3】 染料で着色されてなる請求項1又は2記載の酵素粒子。

【請求項4】 内部よりも表面近傍に染料が多く存在する構造を有する請求項3記載の酵素粒子。

【請求項5】 (A) 水不溶性物質及び／又は水難溶性物質、(B) 水溶性バインダー、及び(C) 酵素を含有するスラリーを、実質的に酵素が失活しない温度で噴霧乾燥させて酵素粒子を得る、請求項1又は2記載の酵素粒子の製法。

【請求項6】 (A) 水不溶性物質及び／又は水難溶性物質、(B) 水溶性バインダー、(C) 酵素、及び(D) 染料を含有するスラリーを、実質的に酵素が失活しない温度で噴霧乾燥させて酵素粒子を得る、請求項3又は4記載の酵素粒子の製法。

【請求項7】 スラリーの固体分含有量が40～60重量%である請求項5又は6記載の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は洗浄剤に好適に配合される酵素粒子に関する。さらに本発明はこの酵素粒子の製法に関する。

【0002】

【従来の技術】衣料用の粉末洗剤、粉末漂白剤及び自動食器洗浄機用粉末洗浄剤等の洗浄剤には、その洗浄力を高めるために各種の酵素が配合されることが多い。酵素は水中に溶解して初めてその効果が発揮されるため、酵素にはその効果の発揮までにある程度の時間を要するという性質がある。そのため、酵素の性能を最大限に生かすためには、酵素粒子から酵素を速やかに溶出させる性質（高速溶解性という。）を酵素粒子が有しているかどうかが重要である。特に衣料用洗剤等に関して、洗濯時間が短縮傾向にある現状では、その重要性はますます高くなっている。

【0003】更に、洗浄剤への配合を考えた場合、洗浄終了時に酵素粒子の溶け残りがあると、溶け残り成分の洗浄対象物への付着等の問題が生じる。したがって、酵素粒子を構成している物質がすべて洗浄時間内に分散し、溶け残りを防ぐことが重要である。

【0004】また、作業環境の安全性を確保するために酵素粒子からの粉塵の発生量（発塵量という。）を

抑制することが重要である。さらに洗浄剤へのアフターブレンドを考えた場合、品質の面からは酵素粒子が洗浄剤中に均一に分布することが望ましい。そのためには、酵素粒子の粒子径及び嵩密度を洗浄剤を構成する他の粒子に近づけて、他の粒子と酵素粒子とが分級されることを防ぐことが重要である。

【0005】これらの点を考慮すると、洗浄剤に配合する酵素粒子の優劣に関する物性には、例えば1. 高速溶解性、2. 低発塵性、3. 粒子径、4. 嵩密度等が挙げられ、そしてそれについての要求物性を同時に満たす酵素粒子が求められている。これらの物性は互いに密接に関わり合っている。例えば、粒子径を小さくすることにより溶解性は向上するものの、同時に発塵量は増加する傾向がある。嵩密度を高めることにより発塵量は低下するものの、同時に溶解性は低下する傾向がある。このため、従来よりこれらの要求物性を同時に満たす酵素粒子を得ることは非常に困難であった。

【0006】例えば特公昭50-22506号公報では、洗剤用酵素と無機塩類が水溶性バインダー溶液中に共存する溶液または分散液を噴霧乾燥することにより、洗剤用酵素を含むマイクロカプセルを製造する方法が開示されている。ここで実施されている粒子径20～130μmの範囲のマイクロカプセルは、洗剤に配合して用いる場合は良好な溶解性を満たすことが可能であると考えられるものの、粒子径が洗剤に比べて非常に小さいため、粒子間に発生する分級現象の抑制が困難である。また、この技術によって得られる酵素粒子は水溶性物質の含有量が実質的に多いものとなるため、中空構造で強度が弱く、発塵量を抑制することは困難であり、酵素についての上記の要求物性を同時に満たすことはできなかった。

【0007】特開平7-289259号公報では、洗剤用酵素及びアルミノ珪酸塩粉末を含有する混合物を、水溶性有機バインダーを用いて攪拌転動造粒に付して洗剤用酵素造粒物を製造する方法が開示されている。この方法によれば、発塵量の抑制に関しては、造粒を行うことにより課題を解決している。しかし、粒子径の増加と造粒における粒子の圧密化のため、高速溶解性を満足することは困難であり、この方法によても酵素についての上記の要求物性を同時に満たすことはできなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、酵素が速やかに溶出し、溶け残りが無く、粉塵の発生が抑制され、他の成分と共に洗浄剤に配合された場合において、洗浄剤組成物中で粒子間に発生する分級現象が起こればしくい性質（以下、非分級性という。）を有する酵素粒子を提供することにある。さらに本発明の課題はこの酵素粒子の製法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、〔1〕

(A) 水不溶性物質及び／又は水難溶性物質、(B) 水溶性バインダー、及び(C) 酵素を含有してなる酵素粒子であって、前記(A)成分の含有量が45重量%以上、平均粒子径が150～500μm、嵩密度が500～1000g/Lであり、かつ内部よりも表面近傍に前記(B)成分が多く存在する構造を有する酵素粒子、〔2〕(A) 水不溶性物質及び／又は水難溶性物質、(B) 水溶性バインダー、及び(C) 酵素を含有するスラリーを、実質的に酵素が失活しない温度で噴霧乾燥させて酵素粒子を得る、前記〔1〕記載の酵素粒子の製法、に関するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】1. (A) 成分について

本発明に用いられる(A)成分の水不溶性物質、水難溶性物質としては水に対して溶解性を示さないか、若しくは僅かに示す物質であって、実質的に酵素を失活させず、水溶性バインダーと反応せず、かつ水中で分散する性質を示す物質であれば特に限定されない。この物質は無機物質又は有機物質のいずれでも良いが、噴霧乾燥等の加熱を必要とする製法に使用される場合には熱に対する安定性が高い方が有利なことから、無機物質がより好ましい。水不溶性物質、水難溶性物質の具体例としては、セルロースパウダー、ゼオライト、タルク、クレー、アルミナ、カオリン、チタニア、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等が挙げられ、水中での分散性が良好なゼオライトやカオリン等が特に好ましい。

【0011】使用する水不溶性物質、水難溶性物質の大きさについては、酵素粒子内部での分布の均一性の観点から一次粒子の平均粒子径が20μm以下が好ましい。また、水不溶性物質、水難溶性物質の一次粒子の平均粒子径が小さくなるほど酵素粒子が緻密となり、その緻密化により粒子強度が向上して発塵性が抑制できることから該一次粒子の平均粒子径は10μm以下がより好ましく、0.1～5μmが特に好ましい。

【0012】酵素粒子中の(A)成分の含有量は、粉塵の発生を抑え、酵素粒子に崩壊・分散性を持たせ、酵素の速やかな溶出を促す観点から酵素粒子の45重量%以上であり、更に高速溶解性を高める観点から50重量%以上が好ましい。一方、発塵量抑制と溶け残り防止の観点から該含量は酵素粒子の90重量%以下が好ましく、80重量%以下がより好ましく、70重量%以下が特に好ましい。したがって、高速溶解性と低発塵性を同時に満たし、溶け残りを防止することを考えると、該含量は酵素粒子の50～90重量%が好ましく、50～80重量%がより好ましく、50～70重量%が特に好ましい。

【0013】また、本発明においては、水不溶性物質及び水難溶性物質はそれぞれ単独で使用しても良く、両物質を併用しても良い。また、2種以上の水不溶性物質及び水難溶性物質を組み合わせて用いる場合、粒子径の異

なる粒子や形状の異なる粒子を配合することにより、酵素粒子の構造を緻密化又は強化して発塵性を抑制することも可能である。例えば、一次粒子の平均粒子径が2～3μmの粒子に一次粒子の平均粒子径が1μm以下の粒子を組合させて用いる場合、一次粒子の平均粒子径が2～3μmの粒子のみを用いる場合に比べて発塵抑制が可能となる。このように、異粒径の粒子を組合させて用いる場合、小粒径粒子の割合は特に規定されないが、発塵抑制効果の観点から、水不溶性物質及び水難溶性物質の5～60重量%が好ましく、5～50重量%がより好ましい。

【0014】2. (B) 成分について

本発明に用いられる(B)成分の水溶性バインダーとしては、粒子を構成する成分同士を結合させる能力を持ち、実質的に酵素を失活させず、水中で速やかに溶解する性質を有するものであれば特に限定されない。例えば、ポリエチレン glycole 及びその誘導体、ポリビニルアルコール及びその誘導体、水溶性セルロース誘導体、カルボン酸系ポリマー、澱粉、糖類等が挙げられる（誘導体としては、エーテル化合物等が挙げられる。）。生産性、高速溶解性の観点からは、カルボン酸系ポリマー及び糖類が好ましく、アクリル酸-マレイン酸コポリマーの塩、ポリアクリル酸塩がより好ましい。塩としてはナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩が好ましい。

【0015】酵素粒子中の水溶性バインダーの含有量は、低発塵性の観点から酵素粒子の5重量%以上が好ましく、15重量%以上がより好ましい。高速溶解性の観点から酵素粒子の40重量%以下が好ましく、30重量%以下がより好ましい。したがって、低発塵性及び高速溶解性の観点から該含有量は酵素粒子の5～40重量%が好ましく、15～30重量%がより好ましい。

【0016】また、本発明で使用する水溶性バインダーは必要に応じて2種以上配合することもできる。2種以上の異なる効果を持つ水溶性バインダーを組み合わせることにより、その複合効果を期待することもできる。例えば水中で速やかに溶解するバインダーに、酵素の安定化能をもつバインダーをさらに用いて組み合わせることによって、酵素粒子の安定性をさらに付与することができる。

【0017】3. (C) 成分について

本発明に用いられる(C)成分の酵素としては、洗浄剤へ配合して洗浄効果等を発揮する酵素であれば特に制限されない。例えば、セルラーゼ、プロテアーゼ、ペプチナーゼ、アミラーゼ、リバーゼ、及びデキストラナーゼから選ばれる1種以上が好ましく用いられる。

【0018】酵素粒子中の酵素の含有量は、酵素活性発現の観点から0.5重量%以上が好ましく、2重量%がより好ましい。高速溶解性の観点から30重量%以下が好ましく、25重量%以下がより好ましい。したがっ

て、酵素活性発現及び高速溶解性の観点から該含有量は0.5～30重量%が好ましく、2～25重量%がより好ましい。

【0019】酵素の使用形態としては、例えば、微生物により生産された酵素を含有する培養物を沪過、濃縮した濃縮液の形で使用しても良く、濃縮液を乾燥して得られた酵素粉末を使用しても良い。酵素濃縮液を用いる場合、沪過によって分離しきれない糖類、無機塩類等が含まれていても良い。

【0020】4. (D) 成分について

本発明に用いられる(D)成分の染料としては、溶解性の高いものであれば特に限定されない。噴霧乾燥等の加熱を必要とする製法に使用される場合には、熱に対する安定性が高いほうが好ましい。具体的には、赤色106号、赤色227号、青色1号、青色2号、緑色3号、黄色203号等がある。これら染料の含有量については、着色性の観点から酵素粒子の0.001重量%以上が好ましく、染料の分散性の観点からは、酵素粒子の1.0重量%以下が好ましい。そしてより好ましくは酵素粒子の0.01～0.5重量%である。また、本発明においては、二種以上の染料を混合して用いても良い。二種以上の染料を混合することによって、色相の調整が容易に可能である。

【0021】5. その他の水溶性物質について

本発明の酵素粒子には、前記のような水不溶性物質、水難溶性物質、水溶性バインダー、酵素以外に、必要に応じてその他の水溶性物質が含まれていても良い。例えば安定剤、賦形剤として塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、芒硝等を配合することができる。その他の水溶性物質の量は、酵素、水溶性バインダー、及び該水溶性物質の含有量の総和が酵素粒子の55重量%を超えない範囲が好ましい。特に、高速溶解性及び低発塵性の観点からその他の水溶性物質の含有量は酵素粒子の15重量%以下が好ましく、10重量%以下がより好ましい。

【0022】水不溶性物質及び／又は水難溶性物質、水溶性バインダー及びその他の水溶性物質の好ましい組み合わせとしては、例えば、水不溶性物質及び／又は水難溶性物質としてゼオライト、水溶性バインダーとしてポリアクリル酸ナトリウムと糖類、その他の水溶性物質として賦形剤である芒硝、といった組み合わせが挙げられる。

【0023】6. 本発明の酵素粒子について

本発明の酵素粒子の平均粒子径は150～500μmであり、高速溶解性、低発塵性、非分級性を好適に満足させるためには、該平均粒子径は200～400μmが好ましい。例えば、製造後の酵素粒子を篩分けによって平均粒子径に調整しても良い。

【0024】加えて、発塵性の観点及び溶解性の観点から125～710μmの粒子が全体の80重量%以上を

占める酵素粒子が好ましく、90重量%以上を占める酵素粒子がより好ましい。更に、非分級性の観点からすると、なるべく粒度分布は均一であることが好ましい。また、酵素粒子の嵩密度としては、非分級性の観点から0.0～1000g/L以上が好ましい。本発明における酵素粒子の水分値としては、品質の観点から10重量%以下が好ましく、5重量%以下がより好ましい。

【0025】本発明の酵素粒子は、その内部よりも表面近傍に(B)成分の水溶性バインダーが多く存在する構造である。このような水溶性バインダーが表面近傍に偏在するため、水中でまず水溶性バインダーが溶解した後、水不溶性物質、水難溶性物質に水が接触するため、粒子自体が崩壊し、水中に分散する。そのため、酵素の水中への溶出が速やかに行われる。したがって、この構造を有する酵素粒子であれば、粒子径や嵩密度が大きくなってしまっても速やかに酵素を溶出させることができ、溶け残りもない。加えて、酵素粒子表面近傍において、粒子を構成する成分同士を結合させるバインダーの量が多いいため、更に粒子強度が向上し、低発塵性が実現できる。

【0026】水溶性バインダーの偏在性は、次の方法で確認することができる。まず、測定対象の酵素粒子と、該酵素粒子をメノウ乳鉢等で十分に粉碎して均一な状態とした酵素粒子粉碎物を用意する。そして、酵素粒子の表面から約10μmまでの情報が得られる条件で、両者をそれぞれフーリエ変換赤外分光法(FT-IR)と光音響分光法(PAS)とを併用する方法(「FT-IR/PAS」という。)により測定する。前者の水溶性バインダーの量が、後者の水溶性バインダーの量より多い場合、測定対象の酵素粒子は酵素粒子の内部よりも表面近傍に水溶性バインダーが多く存在する構造を有するものである。

【0027】酵素粒子の表面から約10μmまでの情報が得られる測定条件としては、例えば、分解能8cm⁻¹、スキャン速度0.63cm/s、積算128回、という条件が挙げられる。使用する装置は、例えば、赤外分光度計としてBio-Rad Laboratories社製FTS-60A/896型赤外分光光度計が、PASセルとしてMTEC社製300型光音響検出器が挙げられる。なお、FT-IR/PASはAPPLIED SPECTROSCOPY vol.471311-1316(1993)に記載されている。

【0028】上記のように、本発明の酵素粒子は、酵素が速やかに溶出し、溶け残りが無く、粉塵の発生が抑制され、非分級性を示す粒子であるために有用である。

【0029】また、本発明の酵素粒子は、見映えを良くする観点から染料で着色されてなるものが好ましい。染料を含有するスラリーを噴霧乾燥して得られる酵素粒子は、その内部よりも表面近傍に染料が多く存在する構造を有するものである。この構造を有する酵素粒子は、染料が粒子全体にほぼ均一に分散した構造を有するそれよりも、より色鮮やかとなり、そしてこの構造は酵素粒子を割断し、その断面を観察することにより確認すること

ができる。

【0030】7. 本発明の製法について

本発明の酵素粒子の製法は、酵素粒子の圧密化による溶解性の低下を防ぐために、例えば水不溶性物質及び／又は水難溶性物質、水溶性バインダー及び酵素を含むスラリーを乾燥させて製造する方法が望ましい。また、酵素粒子の内部よりも表面近傍に水溶性バインダーが多く存在する構造の粒子を得るために、例えば、上記スラリーを乾燥させて粒子を製造した後、該粒子表面に水溶性バインダーを表面被覆する方法、上記スラリーを噴霧乾燥する方法等が挙げられる。特に、加熱乾燥の際、水の移動と共に表面近傍に水溶性バインダーが多く集まるため、容易に上記構造の粒子を得ることができる噴霧乾燥法が好ましい。

【0031】噴霧乾燥法によって本発明の酵素粒子を製造する場合、まず、各成分を含有するスラリーを調製する。得られる酵素粒子の各成分の含有量は、スラリーの固形分中の各成分の含有量に対応した値となる。本明細書において「固形分」とは、水不溶性物質、水難溶性物質、水溶性バインダー、酵素及びその他の水溶性物質をいう。また、スラリー調製のための分散媒は、通常、水が用いられる。

【0032】噴霧乾燥のためのスラリーの固形分含有量を高めることは、得られる酵素粒子の発塵性を低減することができるため好ましい。高速溶解性と低発塵との両立を考えると、スラリーの固形分含有量は40重量%以上が好ましく、50重量%以上がより好ましい。また、スラリー噴霧の容易さからは、該固形分含有量は60重量%以下が好ましい。したがって、スラリーの固形分含有量は40～60重量%が好ましく、50～60重量%がより好ましい。

【0033】噴霧乾燥スラリーを調整する場合の水不溶性物質及び／又は水難溶性物質、水溶性バインダー、酵素の配合順序は特に限定はされないが、スラリー配合調整、発塵性の観点から最適な順序が存在し、その順序に関しては配合物の物性によって異なるため、適宜最適化を行うことができる。例えば水不溶性物質及び／又は水難溶性物質にゼオライト、水溶性バインダーにポリアクリル酸ナトリウムと糖類、賦形剤として芒硝を用いた場合には、酵素、芒硝、糖類、ゼオライト、ポリアクリル酸ナトリウムの順で配合するのが好ましい。

【0034】調製されたスラリーを噴霧乾燥装置に供給する。供給時のスラリーの温度については、実質的に酵素が失活しない温度であるのが好ましい。酵素の安定性及びスラリーの製造し易さの観点から10～40℃が好ましく、20～30℃がより好ましい。

【0035】噴霧乾燥時の送風温度は120～220℃が好ましく、140～180℃がより好ましい。この温度範囲で噴霧乾燥を行うことは、生産性が良好となり、実質的に酵素が失活しないため好ましい。

【0036】更に噴霧乾燥によって得られた酵素粒子の発塵量の低減、保存安定性の向上等を目的に、上記粒子の表面に、上記粒子の溶解性を損なわない成分からなる被覆剤を用いて被覆しても良い。被覆剤としては水溶性の熱可塑性物質が挙げられ、具体的にはポリエチレングリコール及びその誘導体、脂肪酸等が挙げられる（誘導体にはエーテル化合物等が挙げられる。）。特にポリエチレングリコール及びその誘導体が好ましく、その分子量が2千～1万程度のものがより好ましい。具体的な被覆操作としては、例えば、これらの被覆剤を熱溶融して、噴霧乾燥粒子の表面に被着させる態様が挙げられる。

【0037】本発明の酵素粒子は着色されていても良い。酵素粒子の着色方法としては特に限定されないが、酵素粒子以外の成分や粒子への色移りや、衣料等への染着性を抑制する観点から、顔料よりも染料を用いることが好ましい。染料による着色方法としては、例えば、染料を分散させた被覆剤によって酵素粒子を被覆し、着色酵素粒子を得る方法、酵素粒子に流動乾燥を行いつつ、染料及び被覆剤を分散させた水溶液を噴霧して被覆し、着色酵素粒子を得る方法、並びに、(A) 水不溶性物質及び／又は水難溶性物質、(B) 水溶性バインダー、(C) 酵素、及び(D) 染料を含有するスラリーを乾燥させて着色酵素粒子を得る方法等が挙げられ、この内、スラリーを乾燥させて着色酵素粒子を得る方法が好ましい。この方法では、染料をスラリー中に配合するため、スラリー中で染料を容易に均一に分散させることができ、その結果、染料の着色性が高い粒子を得ることができる。染料を含有するスラリーを実質的に酵素が失活しない温度で噴霧乾燥させて着色酵素粒子を得る方法が特に好ましい。このことにより、得られる粒子が、その表面近傍に水溶性バインダーや染料が多く存在する構造を有することとなる。したがって、この方法により酵素粒子以外の成分や粒子への色移りが抑えられ、着色性のさらに良好な酵素粒子を得ることができる。

【0038】

【実施例】本発明における高速溶解性、低発塵性、平均粒子径、嵩密度、非分級性、染着性については、以下の方法にて測定される。

〔高速溶解性〕本発明において、高速溶解性を有する酵素粒子とは、溶出率が70%以上、かつ溶解率が85%以上の酵素粒子を言う。溶出率は酵素粒子から酵素が溶出し、その性能を発現するまでの時間に、そして溶解率は溶け残りの防止の程度にそれぞれ対応する。高速溶解性を満足する酵素粒子は、酵素が速やかに作用するだけでなく、溶け残りもなくなるため、極めて好ましい。

【0039】酵素の溶出率は次のようにして求めた。酵素粒子100mgを100mLビーカー（内径105mm）に取り、20℃、硬度4°DHの水100mLを入れてマグネットスターラー（長さ35mm、直径8mm

m) (200 r. p. m.) で攪拌し、酵素溶液を得た。この酵素溶液について、式(1)で算出される値を酵素の溶出率とした。

$$\text{溶出率} (\%) = [A \times 100] / B \quad \dots \quad (1)$$

A : 上記攪拌条件にて30秒間攪拌して得られる酵素溶液の酵素活性値

B : 上記攪拌条件にて酵素溶液の酵素活性値を経時的に測定していった場合に定常となったときの酵素活性値
なお、酵素活性値の測定方法についてはそれぞれの酵素に適した測定方法を用いればよい。

【0040】例えば、セルラーゼの場合、次に示すCMC活性測定法を用いることができる。2.5重量%カルボキシメチルセルロース(CMC)水溶液0.4mL、0.5Mグリシン緩衝液(pH9.0)0.2mL、及び脱イオン水0.3mLからなる基質溶液に、酵素溶液0.1mLを加えて混合し、該混合液を40°Cで20分間インキュベートした。次いで、次に示す3,5ジニトロサリチル酸(DNS)法を利用して還元糖の定量を行った。即ち、インキュベート後の混合液1mLに対してDNS試薬1mLを加え、5分間、100°Cで加熱した。次いで冷却した後4mLの脱イオン水を該混合液に加えて希釈した。そして535nmの吸光度を測定して還元糖を定量した。この条件で測定した場合において、

$$\text{溶解率} (\%) = \{1 - (D/C)\} \times 100 \quad \dots \quad (2)$$

C : 酵素粒子の投入重量(g)

D : 上記攪拌条件にて得られた水溶液をJIS Z 8801規定の標準篩(目開き74μm)に供した後、篩上に残存する酵素粒子の乾燥重量(g)(乾燥条件:105°Cの温度下に1時間保持した後、シリカゲルを入れたデシケータ(25°C)内で30分間保持した。)

【0043】〔低発塵性〕本発明における低発塵性とは、発塵量が1000mg以下のものを言う。この発塵量は低い値であることが望ましく、500mg以下がより好ましく、100mg以下が更に好ましい。また、発塵量の基準値は酵素の種類によっても変化する。例えば、人体に対する影響の強いプロテアーゼ等の発塵量は100mg以下が好ましく、20mg以下がより好ましい。

【0044】ここで、発塵量とは、上方が収束した形状をもつ直径6.0cmの円筒中に直径2.0cm、重量32.2gの粉碎ボール1を4個内蔵し、粉碎ボールを回転数44r.p.m.で回転させつつ、空気導入口4から空気排出口5に向かって乾燥空気を20L/minで通気して、気流に同伴される粒子を上方収束部においてフィルター3で捕集する回転式ダストメータに、酵素粒子20gを入れ、20分間測定を行ったときの粉塵量とした。フィルター3は直径5.0cm、捕集粒子径0.5μm、通気速度5cm/s時の圧力損失が0.42kPaのものを用いた。測定に用いる回転式ダストメータは特に限定はされないが、このダストメータとして

1分間でグルコース換算で1μmolの還元糖を遊離させる酵素量を1単位とした。

【0041】また、プロテアーゼの場合、次に示すカゼイン法を用いることができる。カゼインを1重量%含む50mMホウ酸-水酸化ナトリウム緩衝液(pH10.0)1mLを0.1mLの酵素溶液と混合し、40°Cで10分間インキュベートした。次いで、この混合液に反応停止液(0.123Mトリクロロ酢酸-0.246M酢酸ナトリウム-0.369M酢酸)2mLを加えて、30°Cで20分間インキュベートした。次いで、この液を沪紙(ワットマン社製、No.2)を用いて汎過し、汎液中のタンパク質分解物を改良ファーリンローリー法によって測定した。この条件で測定した場合において、1分間で1mmolのチロシンを遊離させる酵素量を1単位とした。

【0042】酵素粒子の溶解率は次のようにして求めた。5°C、硬度4°DHの水1Lを1Lビーカー(内径105mm)に取り、酵素粒子1gを入れてマグネットスター(長さ35mm、直径8mm)(800r.p.m.)で60秒間攪拌した。得られた水溶液について、式(2)で算出される値を酵素粒子の溶解率とした。

$$\text{溶解率} (\%) = \{1 - (D/C)\} \times 100 \quad \dots \quad (2)$$

は、図1に示す構造を持つような回転式ダストメータ、例えばホイバッハ社製ダストメーターTYPE.IIIを使用することができる。

【0045】〔平均粒子径〕平均粒子径はJIS Z 8801の標準篩を用いて5分間振動させた後、篩目のサイズによる重量分率から求めた。

〔嵩密度〕嵩密度はJIS K 3362により規定された方法で測定した。

〔非分級性〕着色した酵素粒子1gを洗浄剤粒子(平均粒子径400μm、嵩密度750g/L)100gとブレンドした後、ミキサーで振動を与えた。分級が発生しているかどうかについては目視によって判断した。

【0046】〔染着性〕着色した酵素粒子0.1gを洗浄剤粒子(平均粒子径400μm、嵩密度750g/L)10gとブレンドした。試験布(25×16cm)をバットに広げ、20°C、硬度4°DHの水を、その試験布が浸る程度にまでバットに注いだ。次いで、その試験布上に酵素粒子と洗浄剤粒子とのブレンド物を均一に振掛けた。該試験布上に、さらに別の試験布を重ね、布全体が浸る程度までさらに水を静かに注いだ。その後室温を30°Cに維持して一晩放置した。試験布の濯ぎを行った後、プレス乾燥を行った。乾燥した試験布に染着が発生しているかどうかについては、目視によって判断した。試験布にはポリエステル及び木綿を用いた。

【0047】実施例1

表1に示す原料と水から固形分含有量45重量%の噴霧

乾燥スラリーを調製した。加圧式のスプレーノズルを用いて、噴霧圧2.5 MPaで噴霧乾燥スラリーを噴霧した。向流式の噴霧乾燥塔（直径3m、塔高10m）にて、送風量100 m³/min、送風温度150°C、スラリー噴霧量200 kg/Hrで噴霧乾燥を行った。得

られた粒子から篩を用いて1410 μm以上の粒子を取り除き、水分値4.1重量%の酵素粒子を得た。

【0048】

【表1】

		組成（重量%）				
		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
(A)	ゼオライト**4	70	35	65	30	39.5
	カオリン**5	—	35	—	30	—
(B)	ポリアクリル酸ナトリウム**1	—	—	—	15	11
	ポリアクリル酸ナトリウム**2	12	12	—	—	—
(C)	アクリ酸-マレイン酸共重合体ナトリウム塩**3	—	—	12.5	—	—
	糖類	12	12	12.5	—	11
	セルラーゼ	6	6	4	—	5.5
その他 の水溶性物質	プロテアーゼ	—	—	—	20	—
その他 の水溶性物質	芒硝	—	—	6	5	33

*1：完全中和品、分子量10000

*2：完全中和品、分子量20000

*3：中和度0.8、分子量30000

*4：平均一次粒子径3.0 μm

*5：平均一次粒子径0.4 μm

【0049】なお、表1におけるセルラーゼは、特開平6-343461号公報記載のアルカリセルラーゼであり、また、プロテアーゼは、特開平5-25492号公報記載のアルカリプロテアーゼK-16である。糖類としてはマルトリッヂ（昭和産業（株）製、MR-25）を用いた。

【0050】実施例2

表1に示す原料と水から固形分含有量4.5重量%の噴霧乾燥スラリーを調製した。実施例1と同条件にて噴霧乾燥及び篩分けを行い、水分値4.5重量%の酵素粒子を得た。

【0051】実施例3

表1に示す原料と水から固形分含有量5.5重量%の噴霧乾燥スラリーを調製した。実施例1と同条件にて噴霧乾燥及び篩分けを行い、水分値3.4重量%の酵素粒子を得た。

【0052】実施例4

表1に示す原料と水から固形分含有量5.0重量%の噴霧乾燥スラリーを調製した。実施例1と同条件にて噴霧乾燥を行った。次いで、篩を用いて125 μm以下の粒子と710 μm以上の粒子を取り除き、水分値3.8重量%の酵素粒子を得た。

【0053】実施例5

実施例4において得られた酵素粒子5.0 kgを、ジャケットに60°Cの温水を流した攪拌転動造粒機（深江工業（株）製ハイスピードミキサー、FS-10型）に投

入し、主軸回転数240 r.p.m.、解碎羽根回転数2700 r.p.m.にて攪拌した。攪拌しつつ、80°Cで溶融させたポリエチレングリコール（分子量6千）250 gを被覆剤として投入した。被覆剤投入後、10分間攪拌して粒子の表面被覆を行った。得られた粒子から、篩を用いて1410 μm以上の粒子を取り除き、水分値3.1重量%の酵素粒子を得た。

【0054】実施例1～5において得られた酵素粒子の溶出率、溶解率、平均粒子径、嵩密度、発塵量、非分級性を表2に示す。これらはすべて要求物性を満たしており、高速溶解性、発塵量抑制、非分級性に優れた酵素粒子であった。これらの酵素粒子を前出のFT-IR/PASによって測定したところ、すべての酵素粒子においてその内部より表面近傍に水溶性バインダーが多く存在するという偏在性が確認された。実施例3にて得られた酵素粒子のFT-IR/PASによる測定結果を図2に示す。

【0055】比較例1

表1に示す原料と水から固形分濃度5.5%の噴霧乾燥スラリーを調製し、実施例1と同条件にて噴霧乾燥及び篩分けを行い、水分値4.3重量%の酵素粒子を得た。得られた酵素粒子の溶出率、溶解率、平均粒子径、嵩密度、発塵量、非分級性を表2に示す。

【0056】実施例6

実施例1の組成において、スラリー中の固形分100重量部に対して、染料の青色1号を0.2重量部、スラリー調製時に配合してスラリーを得た。該スラリーを実施

例1と同条件にて噴霧乾燥及び篩分けを行い、青色に均一に着色された酵素粒子を得た。得られた酵素粒子の溶出率、溶解率、平均粒子径、嵩密度、発塵量、非分級性は、実施例1における酵素粒子のそれらとほぼ同じであった。この酵素粒子には染着性はみられなかった。ま

た、酵素粒子を洗剤組成物中に配合して色移りを調べたところ、この酵素粒子には、色移りもみられなかった。

【0057】

【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1
溶出率(%)	98.5	95.4	91.1	100.0	97.7	98.5
溶解率(%)	99.6	99.0	98.0	99.7	99.1	99.8
平均粒子径(μm)	164	169	246	204	207	271
嵩密度(g/L)	757	921	779	830	801	562
発塵量(ng)	493.0	146.7	133.9	62.0	13.0	1296.8
分級発生の有無(非分級性)	無	無	無	無	無	無

【0058】

【発明の効果】本発明により、高速溶解性、発塵抑制、非分級性といった効果を有する酵素粒子が提供される。さらに本発明によれば、酵素粒子が染料で着色されている場合、纖維に対する染着性及び洗剤粒子に対する色移りが抑制された酵素粒子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明において発塵量の測定に用いる回転式ダストメータの概略構成図である。図1の上図は

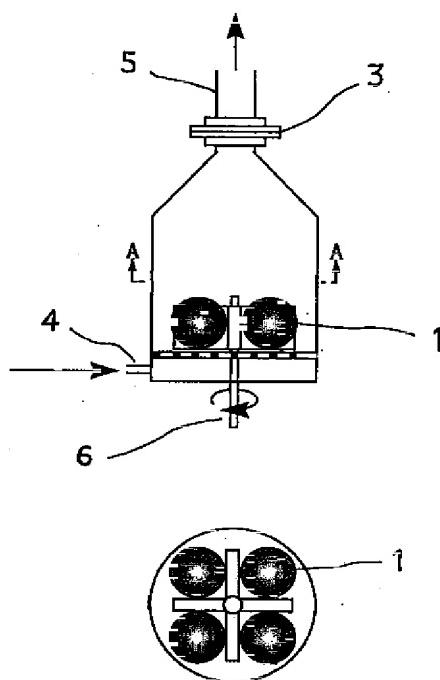
正面図を、下図はA-A線断面図をそれぞれ示す。

【図2】図2は、実施例3において得られた酵素粒子のFT-IR/PASによる測定結果を示す図である。

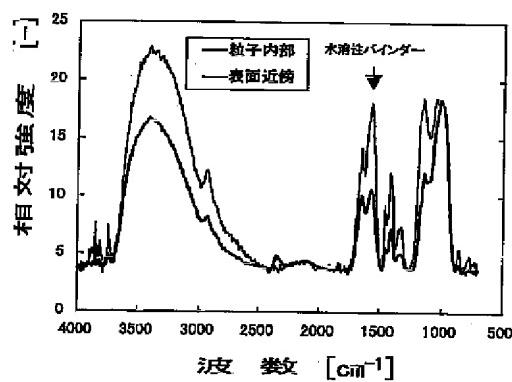
【符号の説明】

- 1 粉碎ポール
- 3 フィルター
- 4 空気導入口
- 5 空気排出口
- 6 回転軸

【図1】



【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成12年3月17日(2000.3.17)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】 (A) 水不溶性物質及び／又は水難溶性物質、(B) 水溶性バインダー、及び(C) 酵素を含有してなる酵素粒子であって、前記(A)成分の含有量が45重量%以上、平均粒子径が150～500μm、嵩密度が500～1000g/Lであり、かつ内部よりも表面近傍に前記(B)成分が多く存在する構造を有する、溶出率が70%以上、かつ溶解率が85%以上の酵素粒子。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、〔1〕(A)水不溶性物質及び／又は水難溶性物質、(B)水溶性バインダー、及び(C)酵素を含有してなる酵素粒子であって、前記(A)成分の含有量が45重量%以上、平均粒子径が150～500μm、嵩密度が500～1000g/Lであり、かつ内部よりも表面近傍に前記(B)成分が多く存在する構造を有する、溶出率が70%以上、かつ溶解率が85%以上の酵素粒子、〔2〕(A)水不溶性物質及び／又は水難溶性物質、(B)水溶性バインダー、及び(C)酵素を含有するスラリーを、実質的に酵素が失活しない温度で噴霧乾燥させて酵素粒子を得る、前記〔1〕記載の酵素粒子の製法、に関するものである。

フロントページの続き

(72)発明者 塚原 逸朗

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内

(72)発明者 山下 博之

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内

Fターム(参考) 4H003 BA10 CA20 EA12 EA27 EA28

EB30 EB32 EB41 EC02 EC03

FA32